

聚乙烯醇膜耐水改性的研究进展

周 闯¹,李普旺^{1*},屈云慧²,杨子明,何祖宇¹,王 超¹,刘运浩¹,宋书会¹,于丽娟²

(1. 中国热带农业科学院南亚热带作物研究所,湛江 524091;

2. 云南省农业科学院农产品加工研究所,昆明 650000)

摘要:聚乙烯醇(PVA)作为一种广泛应用的水溶性高分子聚合物,具有较好的气体阻隔性、热稳定性、生物相容性,故以此基料的改性膜材料成为重要的研究方向。但是由于聚乙烯醇结构中含有大量的亲水性基团(—OH),导致成膜的耐水性差,这很大程度上限制了它的推广和应用。本文总结了国内外对聚乙烯醇膜耐水改性的方法,如酯化交联、羟醛缩合、复配增塑、纳米补强和共混杂化等,有利于进一步推进聚乙烯醇耐水改性的研究,为设计和制备高性能的聚乙烯醇膜提供一定的参考,并进一步拓展聚乙烯醇的应用范围。

关键词:聚乙烯醇膜; 改性; 耐水性; 力学性能

引言

聚乙烯醇是一种用途极为广泛的水溶性高分子,性能独特,已经被大量用于生产制造涂料、乳化剂、胶黏剂、纺织品、纸品加工剂和塑料薄膜等产品^[1~3]。它具有很好的强力粘接性,坚韧透明,胶膜强度高,耐油,耐腐蚀,耐溶剂,耐磨,并具有较好的气体阻隔性和热稳定性,在纺织、食品、医药、建筑、木材加工、造纸、印刷、农业、工业、生物医用材料以及冶金等行业具有广泛的应用、开发利用前景^[4~6]。

由于PVA膜机械性能柔、耐水性能差,极大地限制了其应用,无法满足PVA膜在实际应用中的使用需求,因此,需要对PVA膜进行改性,既可以提高其力学和耐水等应用性能,也可以拓宽其功能。PVA膜的改性方法按照反应机理或作用方式的不同,可以分为化学交联或接枝改性和物理改性,如共混改性、纳米复合等^[7~9]。共混改性和纳米复合步骤简单,而且极易拓展PVA膜的功能性;化学交联改性可以在PVA膜的高分子链之间形成化学键交联的网络,从而显著提高PVA膜的力学性能、热稳定性和耐水性。

本文总结了国内外对聚乙烯醇膜改性的方法,有利于研究学者进一步推进聚乙烯醇改性的研究,为设计制备高性能改性聚乙烯醇膜提供理论参考。

1 聚乙烯醇膜改性

1.1 化学交联

化学交联指大分子链间通过化学键连结起来,形成网状或球状结构高分子的过程,通过化学交联可改善聚合物的性能。聚乙烯醇由于其分子中含有大量的亲水性基团羟基,在外部的干湿变化中,表现出强烈的对水亲合作用。要想改善其耐水性,必须把PVA分子中的羟基掩蔽起来,可以利用PVA链上的

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.02.002

收稿:2019-01-11;修回:2020-12-10;

基金项目:云南省李普旺专家工作站资助(202005AF150007),广东省基础与应用基础研究基金资助(2019A1515010714),中国热带农业科学院基本科研业务费专项项目资助(1630122017009;1630122020010),广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项资金(2019KJ140),广东省农业科技创新体系管理项目资助(0835-190Z22404211C1)和湛江市科技计划项目资助(2018A02015);

作者简介:周闯(1992-),男,硕士,研究方向为生物质高分子材料;

* **通讯联系人:**李普旺,主要研究方向为生物质高分子材料。E-mail:puwangli@163.com.

羟基基团发生化学反应,转化为耐水性基团;或者加入交联剂,发生交联反应,重新形成一种新的聚合物^[10, 11]。

1.1.1 酯化交联 PVA 膜的酯化交联是通过 PVA 分子与有机酸在高温下发生的酯化反应实现的,酯化交联反应实际上是在 PVA 的高分子链间引入了羰基,重新形成一种新的聚合物,但是整个 PVA 高分子的主链则保持不变。作为目前最重要的 PVA 膜化学交联剂,二元或多元酸和酸酐分子中自带的羧基可与 PVA 侧链上的羟基发生酯化反应形成酯键交联 PVA 膜,它们可以用来改善 PVA 膜的拉伸强度和热稳定性能。

徐梓轩等^[12]采用溶液流延法制备了一系列柠檬酸改性淀粉/聚乙烯醇复合膜。结果显示:柠檬酸与淀粉发生了酯化交联反应,柠檬酸改性淀粉能提高复合膜的力学性能,降低薄膜的雾度、亲水性和水蒸汽透过率,改善薄膜对芒果的保鲜效果。当柠檬酸质量分数为 3.3%时,力学性能达到最佳,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 42%和 79%。

钟乐等^[13]以硬脂酸为改性剂,并辅以硬脂酸-96 为乳化剂,聚乙二醇-400 为增塑剂,对聚乙烯醇(PVA)膜进行改性,并对西梅的保鲜情况进行研究。结果发现,硬脂酸与聚乙烯醇之间形成了酯键,膜的耐水性能得到明显提高。另外保鲜实验发现,与空白组和 PVA 膜组对照,硬脂酸/PVA 组将西梅的呼吸跃变峰值推迟了 2d,明显降低了西梅的质量损失率,延缓了可溶性固形物含量变化速率,硬脂酸/PVA 组将西梅的货架期延长了 3.3d。表明采用硬脂酸改性聚乙烯醇,可增强膜的耐水性能,且提升了膜的包装强度,增强了膜的保鲜效果。

Mittal 等^[14]使用大麦壳(BH)和月桂酸增强交联 PVA/淀粉复合膜,研究发现月桂酸接枝的大麦壳复合膜的热降解活化能高于大麦壳复合膜。接枝的大麦壳掺入交联的 PVA/淀粉基质中可以改善薄膜的机械性能,增强 30%的拉伸强度,对包装应用所需的光、水蒸气和氧气具有更高的阻隔性能,同时薄膜的生物降解性显着提高,在 180 天后可以达到 70%的降解。

Liu 等^[15]通过三偏磷酸钠和硼酸将淀粉和 PVA 复合膜进行双重交联,以提高其耐水性和机械强度,以此开发了一种智能的淀粉/聚乙烯醇(PVA)膜,该膜能够监测 pH 值变化并抑制食品中有害的微生物生长,该膜对食品中的三种典型的不良微生物(枯草芽孢杆菌,黑曲霉和金黄色葡萄球菌)具有出色的抗菌活性,另外,该膜对巴氏灭菌的牛奶表现出良好的颜色指示和抗菌活性。

Shi 等^[16]采用浇铸法制备了一系列不同浓度(5~30wt%)柠檬酸(CA)改性的淀粉/聚乙烯醇(PVA)薄膜。研究结果表明柠檬酸(CA)多羧基结构导致混合体系发生酯化交联反应。该酯化反应更容易发生淀粉和柠檬酸(CA)之间,而不是 PVA 和 CA 之间。残留的 CA 用于充当淀粉和 PVA 的增塑剂。与甘油上的羟基相比,CA 上的羧基能够使 CA 和其它组分之间形成更强的氢键,这种交联得强氢键增强薄膜的热稳定性。

Lim 等^[17]通过溶液共混法制备了五种不同的交联聚乙烯醇/硼酸(PVA/BA)杂化膜。研究结果表明,PVA/BA 杂化膜的物理性能取决于硼酸 BA 的添加量和交联密度。随着 BA 含量的增加,PVA 晶体的尺寸和数量减少,而交联密度增加,导致更多分子紧凑的堆积以及无定形区域中较低的自由体积。随着硼酸 BA 含量的增加(0~5%),成膜的玻璃化转变温度和热稳定性大大提高,所有成膜膜都显示出良好的透明度。

1.1.2 羟醛缩合 PVA 是水溶性高聚物,不能直接使用,缩醛化反应可改善 PVA 的性质,从而获得具有良好耐水性和机械性能的产品。以甲醛、乙醛、丁醛等醛类与 PVA 进行缩醛化反应,或以乙二醛、N-羟甲基脲、N-羟甲基三聚氰胺、N-羟甲基乙烯脲等与 PVA 入进行交联反应而提高 PVA 膜的耐水性能。

Sajjan 等^[18]制备了具有可生物降解的聚乙烯醇(PVA)-明胶(Ge)/聚乙二醇-400(PEG-400)膜。然后使用甲醛将这些薄膜交联以增强阻隔性能。傅立叶变换红外光谱(FTIR)和广角 X 射线衍射(WAXD)证实了聚乙烯醇(PVA)和明胶(Ge)组分之间的交联,以及氢键对结晶的影响。甲醛交联极大地影响了薄膜的拉伸强度和断裂伸长率。此外,与未交联的膜相比,它还改善了膜的溶解性和阻水性能,

同时,这些可生物降解的薄膜可以用作包装材料。

张利等^[19]通过采用戊二醛、尿素对聚乙烯醇进行缩醛交联,并通过添加不同种类的增塑剂(丙三醇、PEG-400、 MgCl_2)破坏 PVA 的氢键作用,降低其结晶度,从而达到增塑改性效果。结果表明:通过戊二醛、尿素与 PVA 羟基缩醛交联反应可以提高 PVA 成膜的耐水性能和热稳定性能,丙三醇、PEG-400、 MgCl_2 等可以提高 PVA 的断裂伸长率和拉伸强度,当涂膜中交联剂戊二醛 4%、尿素 0.5%,增塑剂丙三醇 4%、PEG-400 为 6%、 MgCl_2 为 2%时,成膜的断裂伸长率达 136.7%,拉伸强度可达 3.48MPa。

罗雅方等^[20]采用静电纺丝技术,以戊二醛为后交联剂,探讨戊二醛浓度对 PVA 纤维薄膜耐水性的影响。结果表明:经戊二醛交联处理,PVA 纤维形态没有破坏,耐水性显著提高,戊二醛浓度变化对耐水性影响不大。

化学交联在 PVA 膜内部形成了均匀的化学交联网络,有效的提高了 PVA 膜的力学性能和耐水性能。但影响交联度的因素有很多,比如交联剂的类型、浓度、状态,溶剂的 pH、温度等,探寻最优的交联条件一直是 PVA 膜化学交联改性最为关键的问题,值得人们不断的深入探究。

1.2 物理改性

1.2.1 小分子化合物复配增塑改性 纯 PVA 膜存在较脆、断裂伸长率不高和耐水性差等缺点。常用加入增塑剂的方法来改善 PVA 膜的力学性能和耐水性。常用的 PVA 膜的增塑剂是小分子多元醇类,醇胺类和酰胺类小分子物质,这些小分子物质增塑 PVA 的机理是通过与 PVA 分子链上的羟基形成氢键,降低 PVA 分子内和分子间的氢键作用,从而降低了 PVA 的结晶度、改善 PVA 的热塑加工性能^[21, 22]。

1.2.1.1 甘油增塑改性 根据增塑原理可知,增塑剂可与 PVA 分子链上的羟基形成氢键作用破坏 PVA 自身的氢键,从而降低其熔点。目前 PVA 常用的增塑剂如水、甘油、乙二醇、乙醇胺等,但 PVA 的熔融温度较高,其增塑剂需具备沸点高、不易挥发的特点。甘油是 PVA 最常用的增塑剂,但单独使用效果不够理想。通过甘油与其它增塑剂复配可发挥增塑剂之间的协同增塑作用,从而提高增塑效果。

Boonsuk 等^[23]通过溶液流延制备的甘油增塑的聚乙烯醇(PVA)/木薯淀粉共混物。测试表明,淀粉和甘油组分的优先降解和 PVA 的无定形相(如降解样品的结晶度增强所表明)。共混物的流变性能决定了其的形态特征,进而对其机械性能产生了深远的影响。

李发勇等^[24]以甘油/二缩三乙二醇(GP)为主增塑剂,N-甲基吡咯烷(NMP)辅助增塑剂,对聚乙烯醇(PVA)进行增塑改性。结果表明,复配增塑剂能有效地破坏 PVA 自身的氢键,降低 PVA 的熔融温度和结晶度,改善 PVA 的热塑加工性能,并成功实现了改性 PVA 的注塑成型。通过注塑成型的 PVA 具有较好的力学性能,拉伸强度为 28.6MPa,断裂伸长率为 534%。

Lv 等^[25]选择了不同比例的甘油和季戊四醇来增塑改性 PVA。结果表明,增塑剂的加入可以改变聚乙烯醇的规则结构。不同分子量的增塑剂可以有效破坏 PVA 的原始晶体结构,且增塑剂与 PVA 相互作用形成更强的氢键,取代 PVA 本身的分子间相互作用,提高其综合性能。

1.2.1.2 尿素/胺类复配增塑改性 从目前报道的增塑作用效果看,上述单一增塑剂的作用效果均不理想,研制具有优良作用效果的复合增塑剂具有十分重要的意义。有研究表明尿素/胺类复配对 PVA 分子内和分子间的氢键可起破坏作用,可以降低 PVA 的结晶度和熔点,对 PVA 的增塑作用显著。

江献财等^[26]采用尿素/乙醇胺为复合增塑剂,利用流延法制备了增塑改性的 PVA 膜。研究结果表明,乙醇胺作为尿素的良溶剂,能有效抑制尿素从 PVA 基体中析出。由尿素、乙醇胺组成的复合增塑剂能破坏 PVA 分子中的氢键作用、降低 PVA 的结晶度和熔点,对 PVA 的增塑作用显著。增塑改性后的 PVA 膜在水中的溶胀率(DS)下降,溶失率(S)增加。力学性能测试表明,增塑改性后的 PVA 膜拉伸强度(TS)降低,断裂伸长率(E%)提高。含 30phr 尿素/乙醇胺的 PVA 膜的拉伸强度、断裂伸长率分别为 23.89MPa 和 542.88%。

任德财等^[27]以尿素/三乙醇胺为复配增塑剂,利用溶液共混法制备了改性 PVA 薄膜。实验结果表明,复配增塑剂的加入破坏了 PVA 分子中的氢键作用,降低了 PVA 的结晶度和熔点温度,热分解温度

基本不变;随着复配增塑剂含量的增加,增塑改性后的 PVA 薄膜抗拉强度下降、断裂伸长率增加,透光性增加,溶胀率下降,溶失率增加。

李骑伶等^[28]采用流延成膜法制备了以尿素/甲酰胺为复配增塑剂改性的聚乙烯醇(PVA)改性薄膜。结果表明,尿素/甲酰胺能与 PVA 形成氢键作用,破坏 PVA 的结晶结构,降低 PVA 膜的结晶度。尿素/甲酰胺的加入降低了 PVA 的熔点,提高了 PVA 的热分解温度。改性后的 PVA 膜的拉伸强度降低,断裂伸长率提高。

1.2.1.3 氯化镁复配增塑改性 PVA 分子链上含有大量的羟基,这些羟基之间极易形成分子链内和分子链间的氢键; MgCl_2 的镁离子具有得电子的能力,PVA 分子链上羟基中的氧原子富含电子,因此镁离子可与 PVA 分子链上的羟基发生较强的电子相互作用。氯化镁增塑后 PVA 的羟基伸缩振动吸收峰红移,表明镁离子与羟基的相互作用比羟基之间的氢键作用强度更大,加入氯化镁后能够破坏 PVA 的氢键作用,从而达到增塑改性效果^[29]。

王孝华等^[30]以氯化镁为增塑剂,采用流延法制备了增塑改性聚乙烯醇(PVA)。研究结果表明,氯化镁能与 PVA 大分子发生较强的相互作用,从而破坏 PVA 分子链内和链间的氢键,降低 PVA 的结晶度。氯化镁对 PVA 的热性能影响显著,PVA 在加入氯化镁后的热分解过程由纯 PVA 的两段失重过程转变成三段失重过程。氯化镁可有效增塑 PVA,其玻璃化转变温度降低,拉伸强度下降,断裂伸长率上升,储能模量下降。

蒋婷等^[31]以六水合硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为增塑剂,采用流延法制备了增塑改性的淀粉-聚乙烯醇(PVA)复合膜。研究结果表明: $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 与淀粉和 PVA 发生一定的相互作用,破坏了淀粉和 PVA 中的结晶结构。 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 的加入可提高淀粉与 PVA 间的相容性,改变淀粉-PVA 复合膜的力学性能,使其拉伸强度下降,断裂伸长率提高。

夏超等^[32]采用己内酰胺/氯化镁为复配增塑剂,通过流延法制备出了增塑改性的聚乙烯醇(PVA)膜。结果表明:氯化镁与己内酰胺复配具有良好的协同增塑效应,其对 PVA 的增塑效果优于单独使用己内酰胺;复配增塑剂能够有效破坏 PVA 分子间的氢键,降低 PVA 的结晶度;加入复配增塑剂后,PVA 的熔点降低,热稳定性提高,熔体流动性有所改善,拉伸强度降低,断裂伸长率上升。

1.2.2 纳米材料改性 PVA 膜的纳米复合改性一般可分为两步,第一步是制备具有纳米尺寸的填料,然后将其均匀分散在 PVA 溶液中;第二步是通过溶液浇铸法或静电纺丝制得纳米复合改性的 PVA 膜。利用纳米材料具有独特的表界面效应、小尺寸效应、量子隧道效应,可以改变高分子链之间的作用力,从而在分子水平上影响 PVA 膜的内部结构^[33, 34]。因此,纳米材料改性不仅很好的改进了 PVA 膜的力学强度、耐水性能,还进一步拓展了 PVA 膜的功能性^[35~37]。

1.2.2.1 纳米 SiO_2 硅基纳米材料具有良好的化学惰性、高的热稳定性和机械稳定性,也易于通过简单的物理或化学改性制备具有特殊功能的硅基纳米材料,因此硅基纳米材料也是 PVA 膜纳米复合改性的重要填料。当前用于 PVA 膜纳米复合改性的硅基纳米材料主要是二氧化硅纳米粒子以及各种含硅纳米粘土等。

陈志周等^[38]以壳聚糖(chitosan)、木薯淀粉和聚乙烯醇(PVA)为基础成膜原料,探究纳米 SiO_2 改性木薯淀粉/PVA/壳聚糖薄膜的制备工艺过程。结果表明,纳米 SiO_2 改性木薯淀粉/PVA/壳聚糖薄膜的最佳工艺参数,纳米 SiO_2 质量分数为 2.0%、十二烷基苯磺酸钠质量分数为 2.0%、膜液 pH 值为 3.0。

Yu 等^[39]为了提高 PVA/壳聚糖(CS)可生物降解膜的机械性能,在 PVA 和壳聚糖溶液存在下通过水解偏硅酸钠原位开发了 SiO_2 以增强 PVA/CS 可生物降解膜。当将 0.6 重量%的 SiO_2 掺入膜中时,PVA/CS 可生物降解的膜的拉伸强度提高了 45%。在土壤中放置 30 天后,PVA/CS 可生物降解薄膜的重量损失为 60%。PVA/CS 可生物降解膜的透气性和透湿性分别降低了 25.6%和 10.2%。 SiO_2 原位增强的 PVA/CS 可生物降解膜不仅具有优异的机械性能,而且还具有用于食品包装的氧气和水的屏障,从而延长了其持久性。

Tang 等^[40]以淀粉,聚乙烯醇(PVA),纳米二氧化硅(nano-SiO₂)为原料,采用浇铸法制备可生物降解共混薄膜,并研究了该薄膜的物理性能和生物降解性能。从结果来看,纳米 SiO₂ 的加入对薄膜的生物降解性没有显著影响。但是纳米 SiO₂ 和淀粉/PVA 中形成了分子间氢键和化学键 C-O-Si,提高了淀粉与 PVA 的混溶性和相容性,增加成膜的物理机械性能。

丁聪等^[41]采用疏水二氧化硅涂层与纳米石墨涂层两种方案对聚乙烯醇(PVA)纤维表面进行改性。结果表明:经过处理后 PVA 纤维表面粗糙度增加,由亲水状态成功转变为疏水状态,接触角均大于 130°; PVA 纤维耐碱性良好,碱浸泡后拉伸强度保持率大于 95%;经过表面修饰后 PVA 纤维的化学粘结力大幅降低。

1.2.2.2 纳米纤维素 纤维素纳米晶(CNC)和纤维素纳米纤维(CNF)是人们利用纤维素根据不同方法制备的两种具有不同尺寸和结晶度的纳米纤维素。CNC 内部有很高的结晶度,长度一般小于 500nm; CNF 内部含有较多的非晶区,长度一般处于微米级别,二者在纳米复合改性 PVA 膜上都展现出巨大潜力^[42, 43]。

洪铮铮等^[44]也利用高碘酸钠氧化纳米纤维素晶体(CNC)制备了二醛纳米纤维素(DAC),然后将改性的纳米纤维素 DAC 悬浮液与聚乙烯醇(PVA)溶液混合,通过溶液浇筑法制备了 PVA 交联改性纳米纤维素(PVA-DAC)复合膜。结果表明:PVA-DAC 复合膜中,PVA 与 DAC 相容性良好;与纯 PVA 膜相比,PVA-DAC 复合膜的起始分解温度提高,热稳定性增强,溶胀度大幅降低,耐水性提高,当 DAC 质量分数为 5%时,复合膜拉伸强度达到最高值,比纯 PVA 膜提高了 48.8%。

Popescu 等^[45]通过溶剂浇铸法制备了纤维素纳米晶体(CNC)/聚乙烯醇(PVA)复合膜。红外和二维相关光谱表明,PVA 和 CNC 之间存在 H 键相互作用,并且构象重排发生变化。CNC 含量的增加导致 PVA 的水吸附能力从 93%降低到 PVA/CNC 膜的 75%,这表明羟基参与了新的氢键相互作用,观水分子通过适度的氢键与聚合物基质相互作用,然后扩散到基质的自由体积中并形成更强的氢键,增强了 PVA 的耐水性能。

Yang 等^[46]将未改性纤维素纳米晶体(CNC)和柠檬酸改性纤维素纳米晶体(mCNC)添加到聚乙烯醇(PVA)中,通过溶剂流延制备了复合薄膜。结果表明,CNC 和 mCNC 均可提高纯 PVA 基质的热稳定性,同时,PVA/mCNC 复合膜表现出明显的紫外线屏蔽效果,而 PVA/CNC 膜未检测到抗紫外线行为,PVA/mCNC 复合膜的自由基清除活性高于 PVA/CNC 膜,PVA/mCNC 薄膜可被视为高性能的活性食品包装材料。

1.2.3 高分子聚合物共混改性 单组分聚合物由于其结构、性能单一在实际应用中受到限制,共混是实现高分子聚合物改性最简单直接有效的方法,通过共混可以改善单一组分的物理性能及给予共混体系新的可调控的性能和结构。PVA 与不同性质的高分子聚合物混合可制备出具有高弹性、机械强度、渗透性及耐水性的 PVA 共混膜,通过不同的性能要求可加入不同的聚合物与 PVA 共混^[47, 48]。

1.2.3.1 壳聚糖/聚乙烯醇复合膜 壳聚糖是一种阳离子多糖,具有抗菌活性高、成膜性好、生物相容性好等优点,而且,壳聚糖分子链上带有的一NH₂ 和一OH 使其可以依靠分子间氢键均匀的分散在 PVA 膜中。另外,在对 PVA 膜改性上,壳聚糖最大的优势是使 PVA 膜具有抗菌性,对此,人们做了大量的关于壳聚糖/聚乙烯醇复合膜的探究工作,不仅很好的解决了这个问题,还同时提高了它的抗菌效果。

Liu 等^[49]通过简单的溶液流延和电喷涂方法,制备了含壳聚糖(CS)的聚乙烯醇(PVA)混合膜。研究发现,与纯 PVA 膜相比,PVA-CS 膜表现出更大的断裂伸长率,更低的透氧性,更高的阻水性能和更大的抗菌活性,尤其是对于 PVA:CS 重量比为 75:25 的情况。PVA-CS 膜有望用于食品包装材料领域中。

Olewnik-Kruszkowska 等^[50]制备了由聚乙烯醇(PVA)和脱乙酰壳多糖(Ch)以及添加了聚六亚甲基胍(PHMG)的聚合物薄膜,并进行了微生物测试评估添加或不添加 PHMG 的新材料的杀生物特性。结果表明用 PHMG 改性的薄膜具有杀菌的潜力,由 PVA 和 PHMG 组成的膜对革兰氏阳性菌(金黄色葡

萄球菌)和革兰氏阴性菌(大肠杆菌)具有更高的抗菌潜力。

Srinivasa 等^[51]采用共混法制备了壳聚糖-聚乙烯醇(PVA)共混物膜并表征其机械和光学性质。借助 FTIR 研究壳聚糖-PVA 共混物之间的分子间相互作用。研究结果表明壳聚糖-PVA 混合物水分含量随着 PVA 浓度的增加而增加,并得到了水分吸附等温线。

壳聚糖具有良好的生物相容性、生物降解性和抗菌性,且无毒,但其成本较高,如用作普通的包装材料,不具有价格优势。壳聚糖/PVA 共混膜多应用于燃料电池隔膜、药物载体膜、分离膜等附加值高的领域。

1.2.3.2 淀粉/聚乙烯醇复合膜 淀粉是由许多葡萄糖单元经糖苷键连接而成的多糖类天然高分子,具有来源广泛、可再生、价格低廉、可生物降解、可食用等优点,被广泛地应用在组织工程、食品药品包装等领域。淀粉与 PVA 共混制备的淀粉/PVA 共混膜既保留了淀粉的良好降解性又提高了淀粉膜的力学性能,已成为科研领域的研究热点之一。

李伟等^[52]将改性木薯淀粉(ODES)与聚乙二醇进行共混成膜。结果表明,PVA 与 ODES 共混对复合膜的性能具有显著的影响,膜的断裂伸长率分别由 PVA 与 ODES 共混质量比 0 : 100 的 3.37% 提升到 80 : 20 的 134.4%,断裂强度逐渐降低,表明复合膜具有良好的柔韧性。

Kochkina 等^[53]将 PVA 与玉米淀粉和壳聚糖复合,评估了膜的结构特征和功能特性。研究发现组合物中 PVA 浓度的增加导致共混物中 PVA 与其它两种组分发生相分离,而分子间的相互作用圣和吉特之间的增长,随着 PVA 浓度的增加,复合膜的机械特性得到改善。随着 PVA 含量的增加,玉米淀粉/壳聚糖/PVA 薄膜的紫外线防护能力和生物降解率降低,向复合基质中添加 10~20%(wt)的 PVA 可以确保形成具有优异机械和功能特性的膜,同时不降低生物降解性。

徐田春等^[54]在酸性条件下,淀粉与聚乙烯醇(PVA)树脂缩合,合成了淀粉改性 PVA 树脂,并通过流延法制备了强度较高,可降解的 PVA 薄膜。实验结果表明,随着淀粉含量的增加,PVA 薄膜拉伸强度先增加、后减小,薄膜的吸水率增加。纯 PVA 薄膜在强紫外线环境中降解较快,而含淀粉多的 PVA 薄膜在光热及微生物环境中降解速度较快。

张新荔等^[55]利用淀粉和硼砂改性制得了具有高强度耐水性能好的胶合板用 PVA/淀粉胶黏剂,研究了胶黏剂配方中 PVA 与淀粉的配比、氧化剂和交联剂用量等因素对 PVA/淀粉胶黏剂胶合强度和耐水性能的影响规律。红外光谱、X 射线衍射及热重分析的结果表明,PVA 与淀粉之间形成了交联结构,使得胶黏剂具有较高的耐水性和热稳定性。

淀粉与 PVA 共混制备的淀粉/PVA 可生物降解共混膜,具有较好的力学性能、阻隔性、生物降解性,且有价格较低的优势,因此,该共混膜今后在食品、药品、农业等方面具有广阔的应用前景。

1.2.3.3 其它高分子复合膜 He 等^[56]制备了丝胶/聚乙烯醇(PVA)混合膜,并通过紫外线辅助绿色合成法在丝胶蛋白/PVA 膜表面原位合成了银纳米颗粒(AgNPs)。结果表明该混膜具有良好的机械性能、吸湿性、保水能力和低质量损失率,PVA 和丝胶蛋白的共混促进了丝胶和 PVA 之间氢键网络的形成,从而增强了丝胶的机械性能和稳定性,并具有吸湿性和保水性。另外,AgNPs-丝胶/PVA 膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的抗菌活性,在生物医学材料(如伤口敷料和皮肤组织工程)中显示出巨大的潜力。

陈秀玲等^[57]通过硫酸水解魔芋葡甘聚糖(KGM)得到魔芋葡甘聚糖纳米晶(NKGM),再表面接枝 3-(三甲氧基硅丙基)十八烷基氯化铵,与壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠反应等过程得到改性 KGM 纳米晶类流体(NKGMf);然后采用溶液流延法制备了含 NKGM 和 NKGMf 的聚乙烯醇(PVA)薄膜。结果表明,经改性后,薄膜的起始分解温度提高了 23℃,拉伸强度提高了 34.7%。

Liu 等^[58]采用聚多巴胺(PDA)对聚乙烯醇/聚偏二氟乙烯(PVA/PVDF 中空纤维复合膜)进行表面改性,以去除水蒸气。与原始的 PVA/PVDF 膜相比,带有 PDA 的三层 PDA-PVA/PVDF 改性膜大大提高了除湿性能,表明 PDA 的表面改性对增强膜的亲水性起着重要作用。

Wahida 等^[59]高通过绿色溶液浇铸方法构筑了一种三元体系的 PVA 薄膜,其中包含细菌纤维素(BC)和 ϵ -聚赖氨酸(ϵ -PL)。制备的复合膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌均显示出超过 99% 的抗菌性能,而且该膜在一次使用后被收集并且被重复使用两次,其仍然显示出强的抗菌活性。与纯 PVA 膜相比,该膜显示出热稳定性和更高的机械性能。另外,通过细胞毒性测试发现该膜对测试的细胞没有毒性,这种抗菌薄膜可以在活性食品包装和生物医学领域中得到应用。

PVA 与高分子聚合物共混所制备的共混膜,得到了国内外科研工作者的关注,但受加工方法、生产成本及性能等多方面因素的影响,与传统的石油基塑料薄膜相比,高分子聚合物/PVA 共混膜的应用还远不够广泛。

2 结语

综上所述,聚乙烯醇作为一种水溶性高分子聚合物,不仅制备简单、成本低廉,还具有优异的亲水性、气体阻隔性、耐酸碱和耐有机溶剂性,以及突出的生物安全性和良好的成膜能力,通过酯化交联、羟醛缩合、复配增塑、纳米补强和共混杂化等等改性工艺,可以显著提高聚乙烯醇膜的力学和耐水等性能,极大地推动了聚乙烯醇膜实际中应用。尽管如此,目前,改性后的聚乙烯醇膜仍然存在一些问题,如聚乙烯醇膜的拉伸强度和韧性。此外,在制备方面,多以溶液共混、流延成形法为主,该法与 PP、PVC 和 PE 等传统包装材料的熔融共混、吹塑成形法相比,存在产能低、难以精准控制膜厚等缺点。总之,在充分发挥 PVA 膜自身优势的情况下,通过物理化学改性,能够显著提高 PVA 膜的各种性能,有望拓展聚乙烯醇膜在不同领域的广泛应用。另外,我国是聚乙烯醇生产大国,有着坚实的工业基础,国内的聚乙烯醇市场巨大,在当前世界崇尚绿色环保、改善生态环境的大前提下,聚乙烯醇膜材料有着广阔的发展空间。

参考文献:

- [1] Sangthumchai T, Kamjornsapamitr T, Saengsaen S, Pumingdawn Nu, Panawong C, Sumranjit J, Budsombat S. *Polymer*, 2020, 207: 122910.
- [2] Kamjornsapamitr T, Sangthumchai T, Youngme S, Martwiset S. *Int J Hydrogen Energ*, 2018, 43(24): 11190~11201.
- [3] Roohani M, Habibi Y, Belgacem N M, Ebrahim G, Karimi A N, Dufresne A. *Eur Polym J*, 2008, 44(8): 2489~2498.
- [4] Abral H, Atmajaya A, Mahardika M, Hafizulhaq F, Handayani D, Sapuan S M, Ilyas R A. *J Mater Res Technol*, 2020, 9(2): 2477~2486.
- [5] Yu C H, Xu W X, Zhao X S, Xu J J, Jiang M J. *Fiber Polym*, 2014, 15(9): 1828~1834.
- [6] Tang X, Alavi S. *Carbohydr Polym*, 2011, 85(1): 7~16.
- [7] Peresin M S, Habibi Y, Zoppe J O, Pawlak J J, Rojas O J. *Biomacromolecules*, 2010, 11(3): 674~681.
- [8] Chaudhri S G, Chaudhari J C, Singh P S. *J Appl Polym Sci*, 2017, 135(3): 45718.
- [9] 宗琳, 陈晨伟, 陈智杰, 谢晶. *中国塑料*, 2020, 34(8): 101~112.
- [10] 余明, 龙涛, 张仁波, 董增, 曹稳根, 陈红玲, 张磊. *食品科技*, 2020, 45(1): 78~83.
- [11] 甘文乐, 杨海英, 张玲, 张钟, 熊岑, 谢亚水, 徐井水. *包装工程*, 2019, 40(19): 198~204.
- [12] 徐梓轩, 丁姣, 周向阳, 尹国强, 黄云超. *仲恺农业工程学院学报*, 2019, 32(1): 17~22.
- [13] 钟乐, 曾绮颖, 肖乃玉, 罗文翰, 何娟, 余倩, 柳建良. *包装工程*, 2019, 40(15): 67~73.
- [14] Aanchal M, Sangeeta G, Shailendra B. *Carbohydr Polym*, 2020, 240: 116225.
- [15] Liu B, Xu H, Zhao H Y, Liu W, Zhao L Y, Li Y. *Carbohydr Polym*, 2017, 157: 842~849.
- [16] Shi R, Bi J L, Zhang Z Z, Zhu A C, Chen D F, Zhou X H, Zhang L Q, Tian W. *Carbohydr Polym*, 2008, 74(4): 763~770.
- [17] Lim M, Kwon H, Kim D, Seo J, Han H, Khanet S B. *Prog Org Coat*, 2015, 85: 68~75.
- [18] Sajjan A M, Naik M L, Kulkarni A S, Fazal E-H-R U, M Ashwini, Shirnalli G G, Sharanappa A, Kalahal P B. *Chemical Data Collections*, 2020, 26: 100338.
- [19] 张利, 李普旺, 杨子明, 何祖宇, 王超, 杨艳, 李积华, 焦静, 周闯. *功能材料*, 2020, 51(4): 4153~4159.
- [20] 罗雅方, 景显彤, 林琳, 谢克富, 石丽娜, 胡香凝, 崔巍巍. *广州化工*, 2018, 46(24): 53~56.
- [21] 王洪学, 王宇遥, 胡圳, 白瑜, 肖田鹏飞. *合成树脂及塑料*, 2020, 37(4): 28~33.

[22] 张再兴, 李智超, 蒋拥权, 赵妮青, 舒友. 塑料工业, 2020, 48(3): 66~72.

[23] Boonsuk P, Sukolrat A, Kaewtatip K, Chantarak S, Kelarakis A, Chaibundit C. J Appl Polym Sci, 2020, 137(26): 48848.

[24] 李发勇, 陈明周, 刘海露, 沈华艳, 谢东. 塑料科技, 2020, 48(6): 109~113.

[25] Lv C, Liu D G, Tian H F, Xiang A M. J Polym Res, 2020, 27: 66.

[26] 江献财, 徐文萍, 唐宴东, 张熙, 代华. 高分子学报, 2010,9: 1143~1147.

[27] 任德财, 林鹏, 钱镭, 贺培凤, 杜宇虹, 薛蕊. 材料工程, 2012,6: 86~90.

[28] 李骑伶, 江献财, 代华, 张熙. 塑料工业, 2012, 40(2): 24~26.

[29] 江献财, 夏超, 叶德展, 刘磊, 代华, 张熙. 高等学校化学学报, 2012(8): 1872~1876.

[30] 王孝华, 聂兴兴. 工程塑料应用, 2014(6): 54~56.

[31] 蒋婷, 江献财, 张晓飞, 代华, 张熙. 高等学校化学学报, 2012, 33(12): 2822~2826.

[32] 夏超, 刘磊, 江献财, 叶德展, 代华, 张熙. 塑料科技, 2012, 40(1): 68~71.

[33] Koteswararao J, Satyanarayana S V, Madhu G M, Venkatesham V. Heliyon, 2019, 5(6): 01851.

[34] Nasser A A T, Ahmed M Y, Rashad R A H. Food Packaging Shelf, 2020, 25: 100523.

[35] Liu X X, Chen X F, Ren J L, Chang M M, He B, Zhang C H. Int J Biol Macromol, 2019, 132: 978~986.

[36] Jayakumar A, Heera K V, Sumi T S, Joseph M, Radhakrishnan E K. Int J Biol Macromol, 2019, 136:395~403.

[37] Bunmechamma L, Leejarkpai T, Riyajan S A. Carbohyd Polym, 2020, 240: 116215.

[38] 陈志周, 牟建楼, 刘玮佳, 于志彬, 孙兰芳. 包装工程, 2019, 40(3): 86~93.

[39] Yu Z, Li B Q, Chu J Y, Zhang P F. Carbohyd Polym, 2018, 184: 214~220.

[40] Tang S W, Zou P, Xiong H G, Tang H L. Carbohyd Polym, 2008, 72(3): 521~526.

[41] 丁聪, 郭丽萍, 陈波, 邓忠华, 黄国钢, 罗德漠. 硅酸盐学报, 2019, 47(2): 228~235.

[42] Lee H, You J, Jin H J, Kwak H W. Carbohyd Polym, 2020, 232: 115771.

[43] Zhang X, Liu W F, Liu W Q, Qiu X Q. Int J Biol Macromol, 2020, 142: 551~558.

[44] 洪铮铮, 田秀枝, 蒋学, 王鸿博, 高卫东. 材料科学与工程学报, 2019, 37(4): 578~582.

[45] Popescu M C. Int J Biol Macromol, 2017, 101: 783~790.

[46] Yang W J, He X Y, Luzi F, Dong W F, Ma P M. Int J Biol Macromol, 2020, 161: 617~626.

[47] 李敏, 郭子伊, 崔亚婷, 怀欣超, 董君婕, 杨文秀. 针织工业, 2020,7: 60~63.

[48] 许国宇. 可降解聚乳酸/聚乙烯酸食品包装材料的制备及其改性研究. 太原: 中北大学硕士学位论文, 2020.

[49] Liu Y W, Wang S Y, Lan W T. Int J Biol Macromol, 2018, 107: 848~854.

[50] Olewnik-Kruszkowska E, Gierszewska M, Jakubowska E, Tarach I, Sedlarik V, Pummerova M. Polymers-Basel, 2019, 11(12): 2093.

[51] Srinivasa P C, Ramesh M N, Kumar K R, Tharanathan R N. Carbohyd Polym, 2003, 53(4): 431~438.

[52] 李伟, 储长流, 邢剑, 刘志. 塑料工业, 2019, 47(1): 117~120,125.

[53] Kochkina N E, Lukin N D. Int J Biol Macromol, 2020, 157: 377~384.

[54] 徐田春, 王林, 蔡梦丹, 许佳飞, 徐虹, 唐辈辈. 科技视界, 2018,32: 176~177,167.

[55] 张新荔, 吴义强, 胡云楚, 刘晓梅. 中南林业科技大学学报, 2012,1: 104~108.

[56] He H W, Cai R, Wang Y J, Tao G, Guo P C, Zuo H, Chen L Q, Liu X Y, Zhao P, Xia Q Y. Int J Biol Macromol, 2017, 104: 457~464.

[57] 陈秀玲, 高山俊, 沈春晖, 齐宏生, 刘洒文. 中国塑料, 2020, 34(5): 38~44.

[58] Liu Y L, Wei Y Y, Su J C, Zhang L Y, Jin L W. J Mater Sci, 2020, 55(13): 5415~5430.

[59] Wahida F, Wang F P, Xie Y Y, Chu L Q, Jia S R. Colloid Surface B, 2019, 183: 110486.

Research Progress of Water Resistance Modification of Polyvinyl Alcohol Film

ZHOU Chuang¹, LI Pu-wang^{1*}, QU Yun-hui², YANG Zi-ming¹, HE Zu-yu¹, WANG Chao¹,
LIU Yun-hao¹, SONG Shu-hui¹, YU Li-juan²

(1. *South Subtropical Crop Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524091, China*; 2. *Agricultural Product Processing Research Institute of Yunan Academy of Agricultural Sciences, Kunming 650000, China*)

Abstract: Polyvinyl alcohol (PVA), as a widely used water-soluble polymer, possesses good gas barrier properties, thermal stability, and biocompatibility. Therefore, the modified PVA film has become an important research direction. However, due to the large number of hydrophilic groups (—OH) in the PVA structure, the weak mechanical properties and poor water resistance of hydrophilic PVA film seriously limit its practical applications. This article summarizes the methods of water resistance modification of PVA film at home and abroad, such as esterification crosslinking, aldol condensation, compound plasticization, nano-reinforcement and blending, etc., which will help to further promote the research of PVA water resistance modification, provide a reference for the design and preparation of high-performance PVA film and further expand the application range of PVA film.

Key words: PVA film; Modification; Water resistance; Mechanical properties